



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001172078 A**(43) Date of publication of application: **26.06.01**

(51) Int. Cl.

**C04B 35/46**  
**H01L 41/09**  
**H01L 41/187**

(21) Application number: **2000326638**(22) Date of filing: **29.10.99**(62) Division of application: **11308786**(71) Applicant: **MURATA MFG CO LTD**

(72) Inventor: **SAWADA TAKUYA**  
**KIMURA MASAHIKO**  
**ANDO AKIRA**  
**HAYASHI KOICHI**

(54) **PIEZOELECTRIC CERAMIC COMPOSITION AND  
 PIEZOELECTRIC CERAMIC ELEMENT USING  
 THE SAME**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a piezoelectric ceramic composition useful as a material for piezoelectric ceramic elements such as piezoelectric filter, piezoelectric vibrator and piezoelectric ceramic oscillator exhibiting (\*20%) electromechanical coupling factor  $k_t$  and (245) temperature-changing rate  $frTC$  of resonance frequency which are practically usable by improving an electromechanical coupling factor  $k_t$  and a temperature-changing rate  $frTC$  of resonance frequency

at -20°C to 80°C of piezoelectric ceramic composition consisting essentially of  $SrBi_4Ti_4O_{15}$  and a piezoelectric ceramic element using the above ceramic composition.

**SOLUTION:** This piezoelectric ceramic composition comprises a main component represented by the general formula  $SrBi_4Ti_4O_{15}$ . In the composition, at least one kind of element of Sc and Y is contained in an amount of 20.1 mol and >0 based on 1 mol Bi in the main component represented by the above general formula.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-172078  
(P2001-172078A)

(43)公開日 平成13年6月26日(2001.6.26)

(51)IntCl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト(参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	J
H 0 1 L 41/09		H 0 1 L 41/08	C
41/187		41/18	1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願2000-326638(P2000-326638)  
(62)分割の表示 特願平11-308786の分割  
(22)出願日 平成11年10月29日(1999.10.29)

(71)出願人 000006231  
株式会社村田製作所  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号  
(72)発明者 澤田 拓也  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内  
(72)発明者 木村 雅彦  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内  
(74)代理人 100079577  
弁理士 岡田 全啓

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 圧電磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック素子

(57)【要約】

【課題】  $\text{SrBi}_i\text{Ti}_j\text{O}_{11}$ を主成分とする圧電磁器組成物の電気機械結合係数 $k_t$ および $-20^\circ\text{C}$ から $80^\circ\text{C}$ の共振周波数の温度変化率 $f_{rTC}$ を改善し、実用に供しうる程度の電気機械結合係数 $k_t$ (20%以上)および共振周波数の温度変化率 $f_{rTC}$ (45以下)を示す圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子および圧電セラミック振動子などの圧電セラミック素子などの材料として有用な圧電磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック素子を提供する。

【解決手段】 圧電磁器組成物は、一般式 $\text{SrBi}_i\text{Ti}_j\text{O}_{11}$ で表される主成分からなる圧電磁器組成物において、ScおよびYのうちの少なくとも1種をその一般式で表される主成分中のBi、1molに対して0.1mol以下(0を含まない)含有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともSr、Bi、Ti、Oからなるビスマス層状化合物を主成分とする圧電磁器組成物において、ScおよびYのうちの少なくとも1種を前記主成分中のBi、1molに対して0.1mol以下（0を含まない）含有することを特徴とする、圧電磁器組成物。

【請求項2】 一般式 $SrBi_xTi_yO_z$ で表される主成分からなる圧電磁器組成物において、ScおよびYのうちの少なくとも1種を前記一般式で表される主成分中のBi、1molに対して0.1mol以下（0を含まない）含有することを特徴とする、圧電磁器組成物。

【請求項3】 Mnを $MnCO_3$ に換算して1.5重量%以下（0を含まない）含有することを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の圧電磁器組成物。

【請求項4】 請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の圧電磁器組成物からなる圧電磁器、および前記圧電磁器に形成される電極を含む、圧電セラミック素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は圧電磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック素子に関し、特にたとえば、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子および圧電セラミック振動子などの圧電セラミック素子などの材料として有用な圧電磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子および圧電セラミック振動子などの圧電セラミック素子に用いられる圧電磁器組成物として、従来、チタン酸ジルコン酸鉛（ $Pb(Ti, Zr)_{1-x}O_3$ ）またはチタン酸鉛（ $PbTiO_3$ ）を主成分とする圧電磁器組成物が広く用いられている。しかしながら、チタン酸ジルコン酸鉛またはチタン酸鉛を主成分とする圧電磁器組成物では、その組成中に鉛を多量に含有するため、製造過程において鉛酸化物の蒸発のため製品の均一性が低下するという問題があった。製造過程における鉛酸化物の蒸発による製品の均一性の低下を防止するためには、組成中に鉛をまったく含まないまたは少量のみ含む圧電磁器組成物が好ましい。これに対して、SrBi、Ti、O<sub>3</sub>などのビスマス層状化合物を主成分とする圧電磁器組成物では、その組成中に鉛酸化物を含有しないため、上記のような問題は生じない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、SrBi、Ti、O<sub>3</sub>などを主成分とする圧電磁器組成物では、従来から圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子および圧電セラミック振動子などの圧電セラミック素子に用いられているチタン酸ジルコン酸鉛またはチタン酸鉛を主成分とする圧電磁器組成物に比べて、電気

機械結合係数 $k_t$ が小さくかつ以下に示す $-20^{\circ}C$ から $80^{\circ}C$ の共振周波数の温度変化率 $f_rTC$ が大きいため、広く実用に供されるに至っていない。

$$f_rTC = (f_r(\max) - f_r(\min)) / (f_r(20^{\circ}C) \cdot 100)$$

$f_r(\max)$ ： $-20^{\circ}C$ から $80^{\circ}C$ の温度範囲において最高の共振周波数

$f_r(\min)$ ： $-20^{\circ}C$ から $80^{\circ}C$ の温度範囲において最低の共振周波数

$f_r(20^{\circ}C)$ ： $20^{\circ}C$ での共振周波数

【0004】それゆえに、この発明の主たる目的は、SrBi、Ti、O<sub>3</sub>を主成分とする圧電磁器組成物の電気機械結合係数 $k_t$ および $-20^{\circ}C$ から $80^{\circ}C$ の共振周波数の温度変化率 $f_rTC$ を改善し、実用に供しうる程度の電気機械結合係数 $k_t$ （20%以上）および共振周波数の温度変化率 $f_rTC$ （45以下）を示す圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子および圧電セラミック振動子などの圧電セラミック素子などの材料として有用な圧電磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック素子を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】この発明にかかる圧電磁器組成物は、少なくともSr、Bi、Ti、Oからなるビスマス層状化合物を主成分とする圧電磁器組成物において、ScおよびYのうちの少なくとも1種を前記主成分中のBi、1molに対して0.1mol以下（0を含まない）含有することを特徴とする、圧電磁器組成物である。また、この発明にかかる圧電磁器組成物は、一般式 $SrBi_xTi_yO_z$ で表される主成分からなる圧電磁器組成物において、ScおよびYのうちの少なくとも1種をその一般式で表される主成分中のBi、1molに対して0.1mol以下（0を含まない）含有することを特徴とする、圧電磁器組成物である。この発明にかかる圧電磁器組成物では、Mnが $MnCO_3$ に換算して1.5重量%以下（0を含まない）含有されてもよい。この発明にかかる圧電セラミック素子は、この発明にかかる圧電磁器組成物からなる圧電磁器と、圧電磁器に形成される電極とを含む、圧電セラミック素子である。なお、この発明にかかる圧電磁器組成物における主成分は一般式 $SrBi_xTi_yO_z$ で表されるが、それぞれの元素のモル比は多少のずれがあってもかまわない。

【0006】この発明にかかる圧電磁器組成物において、ScおよびYの含有量をBi、1molに対して0.1mol以下（0を含まない）としたのは、これより多い場合には、電気機械結合係数 $k_t$ の低下がみられ、実用的な電気機械結合係数 $k_t$ が得られない、または、分極可能な磁器が得られないためである。また、高橋らは、特願昭48-85292号において、SrBi、Ti、O<sub>3</sub>を主成分とする圧電磁器組成物にMnをM

nOに換算して0.005~0.7重量%含有することにより、電気機械結合係数 $k_t$ が向上することを明らかにしているが、このような圧電磁器組成物すなわち主成分となる圧電磁器組成物にMnを適量含有した圧電磁器組成物においても、本願発明の効果は有効であり、電気機械結合係数 $k_t$ がさらに大きくかつ共振周波数の温度変化率 $f_r T C$ が小さい有用な圧電磁器組成物が得られる。請求項3にかかる発明において、Mnの含有量をMnCO<sub>3</sub>に換算して1.5重量%以下(0を含まない)としたのは、これより多い場合には分極可能な磁器が得られないためである。また、ScおよびYの含有元素のうちYを選択した場合には、電気機械結合係数 $k_t$ の向上に加え、共振周波数の温度変化率 $f_r T C$ が特に小さくなるため、特にたとえば、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子および圧電セラミック振動子などの圧電セラミック素子などの材料としてさらに有用な圧電磁器組成物が得られる。

【0007】この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、図面を参照して行う以下の発明の実施の形態の詳細な説明から一層明らかとなろう。

【0008】

【発明の実施の形態】(実施例)まず、出発原料として、SrCO<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびMnCO<sub>3</sub>を用意し、これらを組成(Sr<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>+y重量%MnCO<sub>3</sub> \*

\*, (Mは、ScおよびYのいずれか。 $0 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 \leq y \leq 1.6$ 。)となるように秤取して、ボールミルを用いて約4時間湿式混合して、混合物を得た。得られた混合物を乾燥した後、700~900℃で仮焼して、仮焼物を得た。それから、この仮焼物を粗粉碎した後、有機バインダを適量加えてボールミルを用いて4時間湿式粉碎し、40メッシュのふるいを通して粒度調整を行った。次に、これを1000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で直径12.5mm、厚さ2mmの円板に成型し、これを大気中で1150~1250℃で焼成することによって、円板状の磁器を得た。この磁器の表面(両主面)に、通常の方法により銀ペーストを塗布し焼付けて銀電極を形成した後、150~200℃の絶縁オイル中で5~10kV/mmの直流電圧を10~30分間印加して分極処理を施し、圧電磁器(試料)を得た。そして、得られた試料について、電気機械結合係数 $k_t$ および共振周波数の温度変化率 $f_r T C$ を測定した。その結果を表1に示す。なお、表1には、各試料の組成におけるMの元素記号と、xおよびyの数値とも示す。表1において、上記の組成式中のxの1/4すなわちx/4がBi、1molに対してのMの含有量(mol)に相当することに注意されたい。

【0009】

【表1】

試料 No.	M	x	y (wt%)	$k_t$ (%)	$f_r T C$ (ppm/℃)
1*	—	0	0	12	80
2	Y	0.1	0	24	35
3	Y	0.4	0	24	29
4*	Y	0.45	0	分極不可	—
5	Y	0.4	1.5	21	25
6*	Y	0.45	1.5	分極不可	—
7*	Y	0.4	1.6	分極不可	—
8	Sc	0.1	1	21	45
9	Sc	0.4	1	24	40
10*	Sc	0.45	1	分極不可	—

試料 No. 欄の\*印はその試料がこの発明の範囲外であることを示す。

【0010】表1に示すように、この発明の実施例にかかる各試料については、いずれも、電気機械結合係数 $k_t$ が20%以上と実用レベルにありかつ共振周波数の温度変化率 $f_r T C$ が45以下と実用レベルにあることから、特にたとえば、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子および圧電セラミック振動子などの圧電セラミック素子などの材料として有用な圧電磁器組成物であることが明らかである。また、表1に示すように、Yを含む場合、すなわち、この発明の実施例の試料No.

2、3および5においては、共振周波数の温度変化率 $f$

$f_r T C$ が特に小さい有用な圧電磁器が得られることが明らかである。

【0011】なお、この発明にかかる圧電磁器組成物は上記の実施例の組成に限定されるものではなく、発明の要旨の範囲内であれば有効である。

【0012】また、上述の実施例では電気機械結合係数 $k_t$ および共振周波数の温度変化率 $f_r T C$ は円板状の圧電セラミック振動子の厚み縦振動についての例を示したが、本願発明の効果は、円板状の圧電セラミック振動子の厚み縦振動に限定されず、厚みすべり振動や厚み縦振動の高調波など、他の圧電セラミック素子として特にたとえば圧電セラミックフィルタや圧電セラミック発振

子などに利用される他の振動モードにおいても、厚み縦振動の場合と同様に有効である。

【0013】図1はこの発明にかかる圧電セラミック振動子の一例を示す斜視図であり、図2はその断面図解図である。図1および図2に示す圧電セラミック振動子10は、たとえば直方体状の圧電磁器12を含む。圧電磁器12は、2枚の圧電磁器層12aおよび12bを含む。これらの圧電磁器層12aおよび12bは、上述のこの発明にかかる圧電磁器組成物からなり、積層されかつ一体的に形成される。また、これらの圧電磁器層12aおよび12bは、図2の矢印で示すように、同じ厚み方向に分極されている。

【0014】圧電磁器層12aおよび12bの間には、その中央にたとえば円形の振動電極14aが形成され、その振動電極14aから圧電磁器12の一端面にわたってたとえばT字形の引出電極16aが形成される。また、圧電磁器層12aの表面には、その中央にたとえば円形の振動電極14bが形成され、その振動電極14bから圧電磁器12の他端面にわたってたとえばT字形の引出電極16bが形成される。さらに、圧電磁器層12bの表面には、その中央にたとえば円形の振動電極14cが形成され、その振動電極14cから圧電磁器12の他端面にわたってたとえばT字形の引出電極16cが形成される。

【0015】そして、引出電極16aにはリード線18aを介して一方の外部端子20aが接続され、引出電極16bおよび16cには別のリード線18bを介して他\*

\*方の外部端子20bが接続される。

【0016】なお、この発明は、上述の圧電セラミック振動子10以外の圧電セラミック振動子、圧電セラミックフィルタおよび圧電セラミック発振子などの他の圧電セラミック素子にも適用される。

【0017】

【発明の効果】この発明によれば、SrBi、Ti、O<sub>3</sub>を主成分とする圧電磁器組成物であって、電気機械結合係数 $k_t$ が20%以上に改善されかつ共振周波数の温度変化率が45以下に改善され、特にたとえば圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子および圧電セラミック振動子などの圧電セラミック素子などの材料として有用な圧電磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

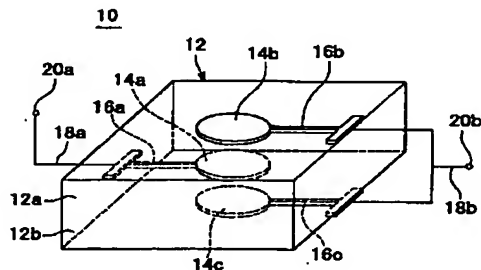
【図1】この発明にかかる圧電セラミック振動子の一例を示す斜視図である。

【図2】図1に示す圧電セラミック振動子の断面図解図である。

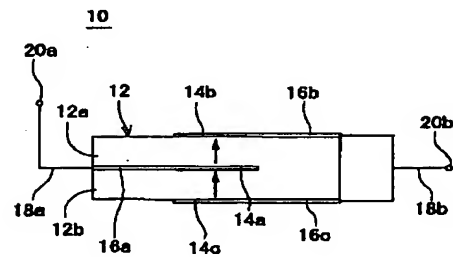
【符号の説明】

- 10 圧電セラミック振動子
- 12 圧電磁器
- 12a、12b 圧電磁器層
- 14a、14b、14c 振動電極
- 16a、16b、16c 引出電極
- 18a、18b リード線
- 20a、20b 外部端子

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 安藤 陽  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(72)発明者 林 宏一  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内